

RADIOCHIMIE :

Recherches fondamentale et appliquée à l'environnement, l'aval du cycle des combustibles nucléaires et au médical
(Chapeau général pour les thèmes 6 et 8)

La recherche en radiochimie porte sur la chimie de la matière radioactive dans le secteur de l'énergie nucléaire présent et futur (amont et aval du cycle des combustibles nucléaires) ainsi que dans l'environnement et la médecine. Il est clair que les questions liées à la gestion des déchets nucléaires (confinement et entreposage, migration des radionucléides à partir un site de stockage) sont toujours d'actualité. En effet, les études liées au « nucléaire du futur » (Génération IV, RSF) devront être développées, notamment sur l'extraction/séparation et la mise au point de nouveaux combustibles. Concernant la radioactivité dans l'environnement le problème fondamental est l'évaluation du risque radiologique par la modélisation de la migration et des transferts des radionucléides dans le cycle biogéochimique naturel et jusqu'à l'homme. Enfin, dans le médical, la radiochimie a un rôle important à jouer sur la mise au point des nouvelles techniques d'imagerie et de radiothérapie interne.

Les programmes de recherche sur le comportement des actinides en particulier ont une spécificité : ils doivent permettre d'effectuer des extrapolations dans le temps. Ainsi, l'identification, l'analyse et la hiérarchisation des phénomènes physico-chimiques à l'origine de ce comportement doivent constituer un ensemble expérimental permettant de décrire rigoureusement ces processus, et conduire à une compréhension suffisamment fine permettant ces extrapolations.

La radiochimie ne peut pas achever sa mission dans ce vaste domaine sans une recherche fondamentale dans tous les domaines de la physico-chimie des actinides et autres radioéléments (dans le solide, en solution et aux interfaces) et sur les effets chimiques des rayonnements ionisants, ni sans une bonne connaissance de la métrologie des radionucléides. De plus elle nécessite l'accès à des laboratoires nucléarisés et à des instrumentations et des infrastructures lourdes permettant la manipulation et l'analyse de la matière radioactive en respectant des règles de radioprotection.

Dans ce contexte général, deux grands projets de recherche méritent d'être développés plus particulièrement :

- La physico-chimie des radionucléides
- Physico-chimie sous irradiation

Le premier projet concerne les études thermodynamique, structurale et la spéciation des radionucléides en phase solide et en solution homogène et hétérogène. Il s'agit ici de recueillir les données de base de nature thermodynamique, structurale et cinétique qui font défaut pour la modélisation des processus qui contrôlent le comportement de ces éléments dans un milieu donné.

Le deuxième projet concerne la physico chimie sous irradiation (**A compléter par le N Moncoffre et Lionel Thomé**).

PHYSICO-CHIMIE DES RADIONUCLEIDES

I- Propriétés des actinides et autres radioéléments en solutions : données thermodynamiques et spéciation

La caractérisation et la quantification des espèces dissoutes (actinides et produits de fission à vie longue) dans les solvants aqueux ou non aqueux sont basées sur la détermination de leur forme chimique (complexation, valence), de leur structure (stoechiométrie/spéciation, nature des liaisons chimiques) et des données thermodynamiques associées (coefficient d'activité, constantes d'équilibre). L'ensemble de ces données expérimentales fiables est à la base de toute compréhension aussi bien pour la modélisation du comportement des radionucléides dans l'environnement, dans le domaine du vivant que pour la mise au point et/ou l'amélioration de procédés innovants de retraitement des combustibles pour les réacteurs de génération IV. Néanmoins elles favorisent des études fondamentales dépassant le cadre du cycle électronucléaire.

Deux grands types de systèmes, ont été retenus : les solutions aqueuses, et les « nouveaux » solvants, liquides ioniques et sels fondus.

1- Phase aqueuse

En phase aqueuse, les propriétés d'intérêt principal des radionucléides sont les propriétés redox, la polymérisation et les interactions avec des complexants (hydroxo, carbonate, nitrate, chlorure, sulfate, sulfure, fluorure, phosphate, silicate, et les espèces organiques). Certaines données thermodynamiques de certains actinides et autres radioéléments sont rares et peu connues et des données expérimentales fiables sont nécessaires pour prévoir leur comportement dans l'environnement. Par exemple, le comportement du Pa à l'échelle des traces a été peu étudié jusqu'à aujourd'hui en milieu alcalin, alors que cet élément pourrait exister sous une forme mobile dans les eaux souterraines alcalines. De même Tc a une chimie riche et complexe. Par ailleurs peu de données existent pour des espèces polymères ou des complexes phosphatés de radionucléides tétravalents. Il est donc important d'améliorer et compléter les bases de données thermodynamiques dans ces milieux.

2- Liquides ioniques et sels fondus

Les milieux sels fondus et liquides ioniques présentent un intérêt considérable pour le retraitement des nouveaux combustibles car les actinides peuvent y présenter des propriétés structurales, redox et de complexation particulières par rapport aux milieux aqueux permettant de proposer des méthodes de séparation originale de ces éléments. Cette chimie est complexe et doit être défrichée, peu de résultats fondamentaux existant à ce jour, surtout dans le cas des liquides ioniques.

Dans ces milieux ioniques, il s'agit d'approfondir nos connaissances sur la chimie de coordination des actinides et des lanthanides et la compréhension des interactions actinides – solvant. Toutefois, des préoccupations plus appliquées ne sont pas exclues en relation avec la fonctionnalisation de ces solvants pour en faire également des extractants « verts ».

Un exemple intéressant concerne le concept RSFisogénérateur dont la partie "traitement du combustible" est l'un des points clés. Il s'agit d'étudier les aspects cinétiques (réactions précipitation/re-dissolution) d'un procédé de traitement simplifié du combustible sel fondu (30%ThF₄-70%LiF) déjà validé d'un point de vue thermodynamique.

Quel que soit le système, le comportement des radioéléments vis à vis de la solvation, des réactions redox, et de la complexation doit être étudié en utilisant plusieurs techniques éprouvées ou en développant de nouvelles méthodes de spéciation (microélectrochimie, électrophorèse et diffusion capillaire, EXAFS, spectroscopie de vibration et de fluorescence, couplage ICP-MS/CE et HPLC, Electrospray MS, sonde positronique, sonochimie).

Les approches par modélisation thermodynamique et moléculaire (calculs ab-initio...) permettront une confrontation entre expérience et théorie ainsi que la détermination de conditions de stabilité des diverses espèces dissoutes.

II- Mécanismes réactionnels des actinides et autres radioéléments aux interfaces

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption des radionucléides par des solides minéraux et de dissolution/altération de phases solides contenant des actinides. Il est donc crucial de bien comprendre les mécanismes correspondants, pour prédire le comportement des

radionucléides dans l'environnement (migration/rétention dans les sols, comportement à long terme du combustible irradié et du colis de déchets en site de stockage) ou en cas des procédés de retraitement.

1- Mécanismes réactionnels de sorption

L'acquisition de données thermodynamiques au niveau macroscopique couplée à une approche structurale au niveau microscopique des phénomènes de sorption des radionucléides doit continuer à être développée et validée sur de nombreux systèmes. Le développement de techniques autorisant l'accès à une information au niveau moléculaire ouvre de nombreuses perspectives dans ce domaine. Entre autres, la spectroscopie de photoélectrons X, la spectroscopie d'absorption X (ligne chaude 'MARS' sur SOLEIL, lignes FAME et ROBL à l'ESRF ou lignes dédiées à ANKA, Karklsruhe) et les spectroscopies de champ proche seront utilisées.

Les études porteront sur la compréhension de la structure de l'interface solide/solution de radionucléides et sur la corrélation entre structure et réactivité : compréhension du rôle des défauts cristallins (créés par radiolyse ou irradiation interne) sur les propriétés de surface d'un solide, influence de l'eau sur les processus interfaciaux (propriétés physico-chimique de l'eau suivant l'interface et la porosité du substrat), quantification des propriétés électriques de l'interface, spéciation des radionucléides (complexation, potentiel redox, précipitation ..). Les solides étudiés seront aussi bien des substrats méthodologiques (oxydes, silicates, phosphates) que des minéraux naturels comme les argiles (montmorillonite, bentonite, argilite ...) dispersées ou compactées (les propriétés de rétention n'étant pas les mêmes dans ces deux cas). L'évaluation des effets de température sur les mécanismes observés (méthodes micro-calorimétriques) devra être également traitée. Parallèlement à cette approche expérimentale, l'utilisation de la chimie quantique couplée à la mécanique moléculaire devrait permettre d'affiner considérablement notre connaissance des processus à l'interface solide/solution.

L'ensemble de toutes ces études physico-chimiques et structurales conduira à la modélisation des données recueillies (modèles de complexation de surface, échange ionique ...) afin de déterminer précisément les grandeurs thermodynamiques associées à ces processus de rétention et de prédire le comportement de ces radionucléides dans la géosphère. Tout ceci pourra contribuer à la création d'une base de données sur la physico-chimie des radionucléides aux interfaces.

2- Mécanismes réactionnels de dissolution

La compréhension des mécanismes de dissolution/altération de phases solides contenant des actinides (matrices de confinement, combustibles actuels et futurs, cible de transmutation,..) est fondamentale pour modéliser le comportement des radionucléides dans les sites de stockage, ou optimiser les étapes en amont du retraitement des nouveaux combustibles pour les réacteurs de génération IV.

La poursuite des approches macroscopiques cinétique et thermodynamique des mécanismes réactionnels de dissolution (mode statique ou dynamique) couplée à une approche structurale microscopique (méthodes spectroscopiques, entre autres micro-Raman, MET, cartographie X ...) sera étendue à plusieurs types de matrices minérales (phosphates, oxydes, carbures, silicates,). L'influence de différents paramètres chimiques (ligands, défauts créés par irradiation interne ou externe, potentiels électrochimiques, taille des particules, composition physico-chimique du milieu aqueux...) et de paramètres de transport des réactifs et des copposant dissous sur les mécanismes de dissolution sera étudiée. Les phases secondaires formées seront identifiées (formulation, pureté, état de cristallinité ...) et leur solubilité déterminée. L'ensemble de ces données conduira à l'établissement de lois multiparamétriques de dissolution (en l'absence de saturation) puis à la modélisation du comportement à long terme des matériaux (phénomènes diffusifs et/ou précipitation à l'approche de la saturation).

III- Chimie des radionucléides dans le solide et données thermodynamiques

Le comportement des actinides en milieu condensé, et en particulier à l'état solide, est conditionné par des grandeurs thermodynamiques et structurales souvent difficiles à déterminer, conséquence de la radioactivité inhérente à ces éléments. Les études dans ce domaine doivent

cependant être poursuivies, eu égard à l'importance des thèmes qui y sont associés, tels que la synthèse et la caractérisation de matrices solides de conditionnement spécifique des actinides, et nouveaux types de combustibles, la mise au point de cibles de transmutation ainsi que les procédés de décontamination d'effluents et la (géo)chimie environnementale.

1- Synthèse et caractérisation physico-chimique

Depuis quelques années, des procédés de synthèse de céramiques d'actinides à base de phosphate de Th et de terre rare possédant des propriétés physico-chimiques particulièrement intéressantes pour le conditionnement spécifique d'actinides (structure cristalline ou amorphe, solubilité, granulométrie, frittage) ont été mis au point. De nouveaux procédés de synthèse (voies hydrothermales et procédés sol-gel) devraient permettre l'élaboration de nouvelles phases solides particulièrement intéressantes pour la décontamination d'effluents. Par ailleurs sont envisagées l'étude structurale et la détermination des propriétés physico-chimiques de nouveaux matériaux tels que les pyrochlores comme matrice de transmutation ou les carbures ou nitrures d'uranium comme nouveaux combustibles. Il est de même envisagé des études cristallographiques de certaines familles de silicates, vanadates et titanates d'actinides de structures encore inconnues.

Dans une deuxième étape, l'effet des radiations sur les propriétés structurales et physico-chimiques sera étudiée.

2- Solubilité et grandeurs thermodynamiques

En absence de ligands forts, beaucoup de radioéléments tri et tétravalents ont une solubilité très faible, cependant il reste de grandes incertitudes en ce qui concerne la solubilité des actinides tétravalents et certains produits de fission à vie longue en milieu naturel. Des études expérimentales associées à des modélisations thermodynamiques seront développées dans ce domaine avec entre autre les caractérisations des solides contrôlant cette solubilité.

Une approche systématique sur la solubilité de phases solides d'actinides tétravalents, de solutions solides et de produits de fission à vie longue sera entreprise afin de comprendre les différentes modifications de phases au cours du processus de précipitation (monomère- polynucléaires- colloïdes- précipité amorphe ou cristallin, solution solide). Les paramètres pertinents (surface spécifique, énergie de surface, solubilité, K_s , constante cinétique, coefficient d'activité) pour les bases de données thermodynamiques et cinétiques seront ainsi déterminés.

Certains systèmes seront également caractérisés par sonde positronique.

IV- Bio-géochimie et applications médicales des radionucléides

Les composantes majeures du cycle bio-géochimique CBGC (matière organique, micro-organismes, phases minérales, eau) et leurs interactions avec les radionucléides déterminent en relation avec les contraintes hydrothermiques et géochimiques, la mobilité de ces éléments dans les eaux de surface et souterraines. Ainsi, la compréhension de ces processus est d'une grande importance pour la quantification de cette migration.

1. Interaction avec la matière organique et microorganismes

La dégradation de la matière organique et les organismes vivants génèrent des complexants forts comme les substances humiques et les sidérophores, qui peuvent augmenter la solubilité des radionucléides (RN) favorisant ainsi leur migration dans le milieu naturel. Les études portent sur la compréhension des mécanismes (cinétique, réversibilité, thermodynamique) d'interaction dans le système binaire (humique ou sidérophore)/RN ou ternaire humique/RN/minéral et sur la structure des complexes formés. L'influence de différents processus et paramètres (conformité, vieillissement, pH) sur l'interaction sera étudiée. Toutes les études conduiront à la modélisation de la migration des radionucléides dans le milieu aquatique naturel.

Les microorganismes peuvent affecter la mobilité des RN *via* des processus de bio-sorption, de bio-précipitation enzymatique et bio-accumulation ou indirectement par des changements des conditions physico-chimiques du milieu. Les études cherchent à comprendre et à quantifier les mécanismes de réduction/précipitation et coprécipitation microbiologique des RN. Afin d'appliquer la connaissance acquise à la prédiction de la migration des radionucléides dans les sols naturels, des méthodes de caractérisation des conditions redox dans les sols à l'échelle microscopique seront développées, qui pourraient s'avérer suffisantes pour l'immobilisation de certains radionucléides comme l'uranium et le technétium.

2. Transport des radionucléides en milieu poreux

Les recherches devront quantifier le couplage des mécanismes de rétention et de transport (diffusion) des radionucléides en milieu poreux confiné, particulièrement dans les argiles. La compréhension de la mobilité des radionucléides passe notamment par une étude des propriétés particulières de l'eau dans les pores de l'argile et par la quantification du rôle de la matière organique (mobile et hydrophile) et des nano-colloïdes dans le transport des radionucléides.

3. Applications médicales

La radiochimie, de par ses compétences scientifiques et ses moyens techniques, est un acteur qui peu intervenir de manière forte à l'interface avec le domaine médical. Dans le contexte de la radio-immunothérapie des cancers notamment, la connaissance de la spéciation des radio-isotopes à l'état d'ultra-traces dans les milieux utilisés ainsi que la description des interactions des radio-isotopes avec les molécules / colloïdes utilisés pour leur transport *in-vivo* sont fondamentales. Ceci est particulièrement vrai pour l'astate qui est un radioélément dont les propriétés en solution sont à ce jour peu connues.

Les projets actuels et futurs sont réalisés en collaboration avec :

- *plusieurs laboratoires CNRS et Universitaires* (LCPME et CREGU (Nancy), LGIT-IRIGM (Grenoble), Ecole des Mines Paris, ECPM- Strasbourg), **le CEA** (Valrhô, Saclay, Bruyères le Chatel, INSTN, Cadarache), l'ANDRA, l'EDF,
- **des laboratoires européens** : ITU et INE (Karlsruhe- Allemagne), UPC- Barcelone, SCK.CEN (), ENRESA () SKB () Chalmers, CIEMAT, Université d'Oviedo (Espagne),
- **Des instituts internationaux** : IPC Moscou, Université Monastir (Tunisie), INSI Mexique)

L'ensemble de ces projets sont intégrés dans le Réseau Européen d'excellence ACTINET 6, des projets intégrés NF-PRO, et dans les programmes des GDR de PACE (PARIS, NOMADE, GEDEPEON)

V- Besoins financiers et humains dans les 10 prochaines années

1- Besoins humains

Compte tenu des départs programmés (3 chercheurs + 1 IR à l'IPNO, et 1 chercheur + 1 IR à l'IReS) et des projets souvent liés aux programmes nationaux et européens, que nous souhaitons renforcer et développer dans les 10 prochaines années et qui sont au cœur des grands problèmes de l'environnement et de l'énergie nucléaire, les souhaits des radiochimistes des trois laboratoires IPNO, Subatech, et IReS sont les suivants :

Recrutements CR souhaités

- Modélisation thermocinétique : 1 CR (Subatech)

- Cristalochimie : 1 CR (IPNO)
- Spéciation des actinides en solution : 1 CR (IReS) +1 CR (IPNO)
- Interface solution/solide : 1 CR (Subatech) + 1CR(IPNO) + 1 CR (IReS)
- Physico-chimie, spécialisation positon : 1 CR (IReS)

Recrutements ITA souhaités

Les nombreuses techniques utilisées en radiochimie ainsi que les exigences de plus en plus fortes liées à la gestion des déchets chimiques et surtout radiochimiques exigent le support technique de techniciens et ingénieurs chimistes spécifiques aux groupes de radiochimie. Il faut souligner ici la présence de nombreux thésards dans ces groupes (entre 4 et 8 par groupe), souvent dirigés par des enseignants chercheurs et qui nécessite l'aide précieuse d'ITA.

Subatech : 1 IR (Cyclotron) + 2 AI

IReS : 1 IR (attaché au fonctionnement d'un spectromètre XPS + 1 AI)

IPNO : 1 IR (attaché au fonctionnement des techniques analytiques + Spectrofluorimétrie laser) + 1 IR étude structurale par DRX + 1 T chimiste

2- Besoins financiers

Il est à souligner ici que les recherches menées par les expérimentateurs radiochimistes nécessitent un budget de fonctionnement particulièrement élevé lié à la manipulation de la matière radioactive et aux mesures de sécurité qui en découlent. Par ailleurs certains équipements (inexistants actuellement dans nos laboratoires) nécessaires pour les nombreuses caractérisations des milieux contenant de la matière radioactive (solide, solution, interface), doivent être nucléarisés. Le coût de l'enlèvement des déchets chimiques et radiochimiques n'est pas inclu dans les budgets ci-dessous. Si une participation des groupes peut être envisagée, il est nécessaire que l'IN2P3 comme par le passé, continue à y contribuer. La recherche pluridisciplinaire et de valorisation de la radiochimie a un coût qu'il faut prendre en compte, pour que ses recherches restent pérennes.

Budget Fonctionnement des groupes, contrats compris, moyenné sur 3 ans

	Cherch + IR + post Doc + thésards + visiteurs	SDB IN2P3 + contrats	Equipements (AP, GDR, ACI, etc..)
Subatech	16	300 k€	40 k€
IReS	15	55 k€	74 k€
IPNO	22	180 k€	60-80 k€

Equipements demandés dans les 10 prochaines années

- 1 Diffractomètre RX nucléarisé + Equipement radiolyse cyclotron Nantes (Subatech : 390 k€)
- 1 XPS nucléarisé, 1 boîtes à gant (IReS : 300 k€)
- 1 microcalorimètre, 1 Electrophorèse capillaire, 1 spectrophotomètre Visible-IR nucléarisé, Equipement électrochimie sel fondu (IPNO : 250 k€)